

Water-based paint composition, painting method and paint films

Patent Number: ☐ US5767188
Publication date: 1998-06-16
Inventor(s): HERMANN ULRICH (DE); NAKAMISHI TOSHIHIKO (JP); FURUUCHI KAZUYOSHI (JP); KAMIKURI JOSHIMASA (JP)
Applicant(s): BASF LACKE & FARBEN (DE)
Requested Patent: ☐ JP6336568
Application Number: US19960553319 19960119
Priority Number (s): WO1994EP01689 19940526; JP19930127366 19930528
IPC Classification: C08J3/00; C08K3/20; C08L75/00; B32B27/00
EC Classification: C08J7/04L
Equivalents: BR9406691, CA2162493, DE69405865D, DE69405865T, ☐ EP0700424, JP3203881B2, ☐ WO9428077

Abstract

PCT No. PCT/EP94/01689 Sec. 371 Date Jan. 19, 1996 Sec. 102(e) Date Jan. 19, 1996 PCT Filed May 26, 1994 PCT Pub. No. WO94/28077 PCT Pub. Date Dec. 8, 1994 Water-based primer composition made up of (A) a water-compatibilised modified polyolefin type resin, which is a modified polyolefin resin modified with an alpha, beta -unsaturated carboxylic acid, of a saponification value of 10-60 mg KOH/g, a number average molecular mass of 4000-30,000 and a degree of chlorination of 0-30 wt %, water-compatibilised by means of an amine compound, and if necessary additionally by a surfactant, (B) a water-compatibilised acrylic resin of a glass transition temperature of -50 DEG to 20 DEG C., and (C) a water-compatibilised polyurethane resin of a break elongation of 200-600%, and if necessary an additional curing agent, in which the contents of the different components are (A) 25-70 wt %, the sum of (B) and (C) 30-75 wt %, and the ratio by weight of (B)/(C) 100/0-50/50.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-336568

(43) 公開日 平成6年(1994)12月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 123/26	P F A			
B 0 5 D 7/02		8720-4D		
C 0 9 D 5/00	P P U			
133/14	P G E			
175/04	P H R			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平5-127366	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)5月28日	(72) 発明者	上栗 善政 神奈川県横浜市栄区公田町1612 グレース ナガシマ201
		(72) 発明者	ウルリッヒ・ヘルマン 神奈川県鎌倉市浄明寺釈迦堂1-2-35
		(72) 発明者	古内 和義 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町473
		(72) 発明者	中道 敏彦 神奈川県藤沢市鶴沼東2-1-912
		(74) 代理人	弁理士 柳原 成

(54) 【発明の名称】 水性塗料組成物、塗装方法および塗膜

(57) 【要約】

【目的】 プラスチック素材との付着性に優れ、しかも耐水性、耐湿性および耐ガンホール性に優れた塗膜を与える水性プライマー組成物を得る。

【構成】 α 、 β -不飽和カルボン酸により変性され、ケン化価が10~60mg KOH/g、数平均分子量が4000~30000、塩素化度が0~30重量%の変性ポリオレフィン系樹脂をアミン系化合物により、必要によりさらに界面活性剤により水性化した水性化変性ポリオレフィン系樹脂(A)、ガラス転移温度が-50~20℃の水性化アクリル系樹脂(B)、および20℃における破断伸度が200~600%の水性化ポリウレタン系樹脂(C)、必要によりさらに硬化剤からなり、各成分の含有量が、(A)25~70重量%、(B)と(C)との合計が30~75重量%であって、かつ(B)/(C)の重量比が100/0~50/50である水性プライマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂成分が、

(A) α 、 β -不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物により変性され、かつケン化価が10～60mg KOH/g、数平均分子量が4000～30000および塩素化度が0～30重量%の範囲にある変性ポリオレフィン系樹脂を水性化した水性化変性ポリオレフィン系樹脂と、

(B) ガラス転移温度が-50～+20℃の範囲にあるアクリル系樹脂を水性化した水性化アクリル系樹脂、および

(C) 20℃における破断伸度が200～600%の範囲にあるポリウレタン系樹脂を水性化した水性化ポリウレタン系樹脂から選ばれる樹脂とを含み、樹脂固形分総量に対する(A)成分の割合が25～70重量%、(B)成分と(C)成分との合計が30～75重量%であって、かつ(B)成分と(C)成分との樹脂固形分の重量比が(B)成分/(C)成分=100/0～50/50であることを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項2】 (B)成分が、カルボキシ基、カルボニル基、エポキシ基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有し、かつ(B)成分中の官能基当量が500～2000g/当量の範囲にあるものであり、(A)～(C)成分のほかにさらに前記官能基と反応する水性硬化剤を含むことを特徴とする請求項1記載の水性塗料組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の水性塗料組成物をプラスチック素材上に塗装し、乾燥または硬化乾燥させることを特徴とする塗装方法。

【請求項4】 請求項1または2記載の水性塗料組成物を塗装し、乾燥または硬化乾燥させて得られたことを特徴とする塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水性塗料組成物、その塗装方法および塗膜に関し、さらに詳しくはプラスチック素材、特にポリプロピレン系素材用のプライマーに適した水性塗料組成物、その塗装方法および塗膜に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車、家電製品等の工業用材料としてプラスチック素材が普及している。特にポリプロピレン系素材は良好な化学的性質および物性を有し、軽重で廉価であり、しかもリサイクルが容易であるなどの理由から最も需要の多いプラスチック素材の一つとなっている。しかしながら、ポリプロピレン系素材は低極性かつ結晶性であるため、塗膜の付着性が得られにくく、通常塗装に際して特殊な前処理を必要とする。

【0003】上記前処理としては、火炎処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理および専用プライマーの塗装等があげられるが、火炎処理は火炎の危険

性があり、またコロナ放電、紫外線照射およびプラズマ処理は複雑な形状をした素材を均一に処理することが困難であったり、設備にかかるコストが大きい等の理由から余り普及しておらず、専用プライマーの塗装による塗膜の付着性確保が最も一般的に行われている。

【0004】自動車産業においては、上記のような専用プライマーの塗装は一般的に次のように施されている。まず1, 1, 1-トリクロロエタン蒸気中でポリプロピレン系素材を脱脂、洗浄した後乾燥させる。このポリプロピレン系素材に専用プライマーを塗装し、自然または強制的に乾燥させ、次いでこのプライマー面上に上塗り塗料を塗装し、加熱、硬化させた後、完成塗膜を素材上に形成する。

【0005】ここで、上記専用プライマーの役割は、ポリプロピレン系素材と上塗り塗膜の双方に対する付着性を確保することである。このため専用プライマーには、ポリプロピレン系素材に対する付着性を付与するために、ポリプロピレン系素材に親和性の高いポリオレフィン系樹脂を必須成分として配合し、さらにこのポリオレフィン樹脂に極性基を導入し、必要に応じて極性樹脂を混合して用いることにより、上塗り塗膜に対する付着性を確保している。このような専用プライマーとしては、特公昭63-50381号で公知の酸無水物変性塩素化ポリプロピレン樹脂とエポキシ樹脂とからなるプライマー組成物がある。

【0006】しかし、従来の専用プライマーは必須樹脂成分であるポリプロピレン系樹脂がかなり高分子量であり、有機溶剤に対する溶解性に乏しく、塗装に適した粘度に調整されたプライマーは大量の有機溶剤を含有しており、塗装時に大量の有機溶剤を大気中に放出する。このため火災発生の危険性を伴い、作業環境を悪化させ、さらには大気汚染上の問題を生じている。

【0007】一方、ポリプロピレン系素材の脱脂、洗浄に使用されている1, 1, 1-トリクロロエタンはオゾン層破壊物質としてその使用が規制されることから、新しい脱脂、洗浄方法が検討されており、既にこの新しい方法への切替えが始まっている。新しい方法としては、酸またはアルカリ性洗剤を利用した水洗法が主流となりつつある。

【0008】しかし、1, 1, 1-トリクロロエタンを使用する方法は、素材表面の清浄化以外に素材を膨潤させ表面をエッチングする作用を有し、専用プライマーと素材との付着性に大きく寄与しているのに対し、新しい方法はこのような作用に乏しく、新方法への切替えは専用プライマーと素材との付着性の低下を招いている。この付着性低下は特に塗膜の耐ガソリン性および耐水性に影響し、塗膜のふくれまたははく離を生じ易くさせる。塗膜の耐ガソリン性試験には種々の方法があり、このうち特にガソリンとアルコールの混合液体に塗装物を浸漬する耐ガソール試験が厳しい。

【0009】このような状況下、ポリプロピレン系素材用のプライマー塗料として、溶剤型塗料に比べて有機溶剤の使用量を大幅に削減し得る水性塗料が望まれており、さらに1, 1, 1-トリクロロエタンによる素材の脱脂、洗浄が不要で、水洗法による脱脂、洗浄により優れた塗膜を形成し得るプライマー塗料が必要となっている。

【0010】特開平3-124779号、同182534号および特開平4-72337号には、水性化変性ポリオレフィン系樹脂およびウレタン系樹脂を主要構成樹脂成分とする水性塗料組成物が開示されている。しかしこれらの水性塗料組成物から形成される塗膜は、水洗法により脱脂、洗浄されたポリプロピレン系素材上において耐ガソール性、耐水性、耐湿性に劣るという問題点がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決するため、プラスチック素材に対する付着性に優れ、素材の水洗法による脱脂、洗浄を可能にするとともに、耐水性、耐湿性および耐ガソリン性に優れた塗膜を形成する水性塗料組成物、その塗装方法およびそれから形成された塗膜を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題に鑑み鋭意検討した結果、水性化変性ポリオレフィン系樹脂、水性化アクリル系樹脂および水性化ポリウレタン系樹脂を特定の範囲内で使用することにより良好な水性塗料組成物を得られることを見出した。また塗膜の耐ガソール性が要求される用途への適用に当たっては、塗膜を硬化型塗膜にすることによりポリプロピレン系素材の脱脂、洗浄方法として、1, 1, 1-トリクロロエタンを使用しない水洗法へ対応できることを見出した。さらに硬化型塗膜の形成方法について検討を重ねた結果、アクリル系樹脂が他の樹脂に比べて容易に種々の官能基を導入でき、この官能基と架橋反応を起こす水溶性または水分散型の水性架橋剤を組み合わせることによって多くの架橋反応形式が利用でき、広範囲な塗膜形成条件に合わせた塗料設計が可能であることを見出した。

【0013】本発明者らはこのような知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち本発明は次の水性塗料組成物、その塗装方法およびそれから形成された塗膜である。

(1) 樹脂成分が、(A) α , β -不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物により変性され、かつケン化価が10~60mg KOH/g、数平均分子量が4000~30000および塩素化度が0~30重量%の範囲にある変性ポリオレフィン系樹脂を水性化した水性化変性ポリオレフィン系樹脂と、(B) ガラス転移温度が-50~+20℃の範囲にあるアクリル系樹脂を水性化した水性化アクリル系樹脂、および(C) 20℃における破断伸

度が200~600%の範囲にあるポリウレタン系樹脂を水性化した水性化ポリウレタン系樹脂から選ばれる樹脂とを含み、樹脂固形分総量に対する(A)成分の割合が25~70重量%、(B)成分と(C)成分との合計が30~75重量%であって、かつ(B)成分と(C)成分との樹脂固形分の重量比が(B)成分/(C)成分=100/0~50/50であることを特徴とする水性塗料組成物。

(2) (B)成分が、カルボキシ基、カルボニル基、エポキシ基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有し、かつ(B)成分中の官能基当量が500~2000g/当量の範囲にあるものであり、(A)~(C)成分のほかさらに前記官能基と反応する水性硬化剤を含むことを特徴とする上記(1)記載の水性塗料組成物。

(3) 上記(1)または(2)記載の水性塗料組成物をプラスチック素材上に塗装し、乾燥または硬化乾燥させることを特徴とする塗装方法。

(4) 上記(1)または(2)記載の水性塗料組成物を塗装し、乾燥または硬化乾燥させて得られたことを特徴とする塗膜。

【0014】本明細書において“水性”とは、樹脂、硬化剤または塗料などが、水もしくは水と有機溶媒その他の物質との混合液中に、安定して溶解もしくは分散可能な状態、または溶解もしくは分散した状態であることを意味する。また“水性化”という語は、樹脂などを水性状態にすることを意味する。

【0015】まず本発明で使用する各成分について説明する。

【水性化変性ポリオレフィン系樹脂(A)】本発明で使用する変性ポリオレフィン系樹脂は、ポリオレフィン系樹脂が α , β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物で変性され、必要によりさらに塩素化されているものである。

【0016】変性前のポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンコポリマー、エチレン・プロピレン・ジエンコポリマー、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエンブロックポリマーおよびその水素添加物、スチレン・イソプレンブロックポリマーおよびその水素添加物など、オレフィン単量体および/またはジエン単量体を主要構成単位とする樹脂骨格よりなるものがあげられる。

【0017】変性ポリオレフィン系樹脂としては、数平均分子量が4000~30000、好ましくは9000~23000の範囲のものが好ましい。数平均分子量が4000未満であるとプラスチック素材、特にポリプロピレン系素材との付着性、耐ガソリン性、耐屈曲性、耐衝撃性が低下する。また数平均分子量が30000を超えると、水性化が困難となるので好ましくない。

【0018】ポリオレフィン系樹脂を変性する α , β -

不飽和カルボン酸またはその酸無水物としては、(無水)マレイン酸、(無水)シトラコン酸、(無水)イタコン酸等があげられ、特に無水マレイン酸が好適に使用される。変性はポリオレフィン系樹脂に α 、 β -不飽和カルボン酸をグラフト重合するなどの方法により行うことができる。

【0019】変性の程度はケン化価を指標にすることができ、ケン化価が10~60mg KOH/g、好ましくは18~55mg KOH/gの範囲にある変性ポリオレフィン系樹脂を使用する。ケン化価が10mg KOH/g未満であると変性ポリオレフィン系樹脂の水酸化の際に多量の界面活性剤が必要となり、ケン化価が60mg KOH/gを超えると樹脂の親水性が高くなり、塗膜の耐水性の低下を起こす。

【0020】変性ポリオレフィン系樹脂は必要によりさらに塩素化されていてもよい。塩素化は α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物による変性の前、後または同時のいずれの時点で行われてもよい。これらの場合、塩素化度が0~30重量%、好ましくは20~27重量%の範囲にあるものを使用する。塩素化度が30重量%を超えるとプラスチック素材、特にポリプロピレン系素材に対する付着性、耐屈曲性、耐衝撃性が低下する。変性ポリオレフィン系樹脂としては、1種類のものを単独で使用することもできるし、2種類以上のものを組合せて使用することもできる。

【0021】このような変性ポリオレフィン系樹脂を水性化するには、アンモニアまたは1級~3級の有機アミン類等のアミン系化合物を反応させて塩を形成することにより行うことができる。アミン系化合物としてはトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン等の3級アミン類；ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、ピペリジン等の2級アミン類；プロピルアミン、ブチルアミン、エタノールアミン、アニリン等の1級アミン類などが使用できるが、特に3級アミンが好適である。アンモニアまたはアミン系化合物の使用量は水性化する変性ポリオレフィン系樹脂のカルボキシル基1モルに対して0.5~3.0モル、好ましくは0.8~2.5モルの範囲とするのが望ましい。

【0022】また変性ポリオレフィン系樹脂の水酸化には、必要に応じて界面活性剤を使用しても良い。界面活性剤としてはポリオキシエチレンモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンモノアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンモノアルキルエステル等のノニオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート塩、アルキルアリアルサルフェート塩、アルキルサルフェート塩等のアニオン系界面活性剤などが使用できる。界面活性剤の使用量は変性ポリオレフィン系樹脂樹脂固形分に対して通常10重量%以下、好まし

くは2.5重量%以下の範囲とするのが望ましい。10重量%を超えて使用すると塗膜の耐水性が低下する傾向にある。

【0023】〔水性化アクリル系樹脂(B)〕本発明に使用するアクリル系樹脂としては、ガラス転移温度が-50℃~+20℃、好ましくは-50℃~0℃の範囲にあるものが使用できる。ガラス転移温度が-50℃未満では塗膜の表面粘着性が顕著となり、+20℃を超えると塗膜の耐衝撃性、耐屈曲性が低下する。

【0024】アクリル系樹脂を構成する単体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素数1~18のアルキルエステル誘導体；スチレン、 α -メチルスチレン、p-ビニルトルエン等のスチレン誘導体；スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、スルホブチル(メタ)アクリレート等のスルホン酸基含有不飽和単体；モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート等のりん酸基含有不飽和単体；さらには(メタ)アクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルクロライドなどがあげられる。

【0025】アクリル系樹脂は、本発明で使用する他の(A)または(C)成分に比べて容易に官能基を樹脂中に導入でき、このような官能基を導入した樹脂と硬化剤とを併用して硬化型塗料とすることにより、塗膜の耐ガソリン性、特に耐ガソール性を向上させることができる。官能基としてはカルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基または水酸基などがあげられる。

【0026】官能基含有不飽和単体の例としては、カルボキシル基含有単体として(メタ)アクリル酸およびそのマイケル付加反応物である多量体、(無水)イタコン酸、(無水)マレイン酸等；カルボニル基含有単体としてアクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ビニルエチルケトン、アセトアセチルエチル(メタ)アクリレート等；エポキシ基含有単体としてグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等；水酸基含有単体として(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルおよびこれら水酸基含有単体の ϵ -カプロラクトン付加物等があげられる。

【0027】官能基含有不飽和単体の含有量は、アクリル系樹脂の官能基当量が500~2000g/当量、好ましくは500~1600g/当量の範囲となるように調整される。官能基当量が500g/当量未満では塗

膜の硬化が進み過ぎて柔軟性が低下し、2000g/当量を超えると硬化が不十分となり耐ガソール性の向上効果が小さい。

【0028】アクリル系樹脂は乳化重合法により製造することができるほか、通常の有機溶媒中での溶液重合法により製造することもできる。このうち乳化重合法を採用することにより、重合体の製造と水性化とを同時に行うことができる。また乳化重合法は水性化アクリル系樹脂を直接製造できることに加え、溶液重合では製造が困難な巨大分子量のアクリル系樹脂が容易に得られる利点

があるので好ましい方法である。

【0029】乳化重合法については特に限定はなく、通常の界面活性剤を用いて行う方法の他、反応性界面活性剤または保護コロイドを利用したソープフリー乳化重合法を利用してもよい。界面活性剤の使用量は、アクリル系樹脂の不飽和単量体成分の総重量に対して5重量%以下、好ましくは2重量%以下の範囲とするのが望ましい。5重量%を超えると塗膜の耐水性が低下する傾向にある。また乳化重合には重合開始剤が使用でき、例えば有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ系重合開始剤、レドックス系重合開始剤などがあげられる。これらの中では水溶性の無機過酸化物、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムが特に好適に使用できる。

【0030】乳化重合体粒子は均一の不飽和単量体成分からなる均一粒子であっても良く、または組成の異なる2種類の単量体成分を用いて、一方をコア成分、他方をシェル成分とするコア-シェル型粒子であっても良い。コア-シェル型粒子の形成方法の例としては、界面活性剤を溶解した水相中にコア成分となる不飽和単量体混合物を直接または予じめ少量の界面活性剤を用いて乳化した後滴下し、コアとなる重合体粒子を形成させ、次いでシェル成分となる不飽和単量体混合物を直接または予じめ少量の界面活性剤を用いて乳化した後水相中に滴下し、コア粒子を覆う形でシェル層を形成する方法が例示される。上記方法の場合、各不飽和単量体成分とは別に重合開始剤成分を水相中に添加するのが好ましい。

【0031】乳化重合体粒子は、単量体成分として一部多官能不飽和単量体、例えばジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多官能アルコールと(メタ)アクリル酸のエステル化合物およびジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート等を使用して内部架橋型粒子としてよい。ここで多官能不飽和単量体の使用量は、不飽和単量体総量中、5重量%未満、好ましくは2重量%未満とするのが望ましく、5重量%以上使用すると塗料の造膜性が低下する傾向にある。

【0032】乳化重合以外の方法でアクリル系樹脂を製造した場合の水溶性は、前記の変性ポリオレフィン系樹

脂の場合と同様にアンモニアまたはアミン系化合物を用いて、必要によりさらに界面活性剤を用いて行うことができる。

【0033】〔水性化ポリウレタン系樹脂(C)〕本発明に使用するポリウレタン系樹脂としては乾燥フィルムの20℃における硬断伸度が200~600%、好ましくは200~500%の範囲にあるものが使用できる。硬断伸度が200%未満では塗膜の耐衝撃性、耐屈曲性が低下し、600%を超えると塗膜の表面粘着性が顕著となる。

【0034】このようなポリウレタン系樹脂としては、多官能イソシアネート化合物、および1分子中に2個以上の活性水素を有する鎖長延長剤から合成され高分子化したものが好ましい。上記多官能イソシアネート化合物としては1,6-ヘキサンジイソシアネート、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物およびこれらのアダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体等の多官能イソシアネート化合物などが使用できる。

【0035】前記鎖長延長剤としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、フランジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の低分子量ジオール化合物およびこれらにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等を付加重合させたポリエーテルジオール化合物；前記低分子量ジオール化合物と(無水)コハク酸、アジピン酸、(無水)フタル酸等のジカルボン酸およびこれらの無水物から得られる末端に水酸基を有するポリエステルジオール；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミノアルコール；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トルエンジアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミン等のジアミン化合物；さらには水、アンモニア、ヒドラジン、二塩基酸ヒドラジドなどがあげられる。

【0036】前記鎖長延長剤として、一部ジヒドロキシアルカン酸、例えば2,2-ジメチルプロピオン酸を使用してポリウレタン系樹脂にカルボキシル基を導入したり、またはジイソシアネート化合物とポリオキシエチレンモノエーテルの付加反応物にジヒドロキシアミンを付加させた化合物、例えばトリレンジイソシアネートとポリオキシエチレンモノメチルエーテルを反応させて得たハーフブロック体にジエタノールアミンを反応させて得られる化合物を使用して、ポリウレタン系樹脂の側鎖に

ポリオキシエチレンモノエーテル鎖を導入すると、ポリウレタン系樹脂の水性化が容易となるので好ましい。

【0037】ポリウレタン系樹脂の水性化は前記の変性ポリオレフィン系樹脂の場合と同様にして行うことができ、例えば多官能イソシアネート化合物および鎖長延長剤により高分子量化されたポリウレタン系樹脂をアンモニアまたはアミン系化合物、必要によりさらに界面活性剤を用いて水性化する方法、または化学量論的に過剰の多官能イソシアネート化合物を鎖長延長剤と反応させて得られる数平均分子量10000未満のイソシアネート基含有プレポリマーをアンモニアまたはアミン系化合物、必要によりさらに界面活性剤を用いて水性化した後、水相中で水および／または鎖長延長剤と反応させて高分子量化する方法などが採用できる。後者の方法の場合、樹脂の製造と水性化も同時に行うことができる。

【0038】水性化ポリウレタン系樹脂は市販されており、入手可能である。好適に使用できる市販品の例としては、タケラックW610〔武田薬品工業（株）製、商品名、破断伸度320％〕、タケラックW710〔武田薬品工業（株）製、商品名、破断伸度510％〕、ユーコートUX-4300〔三洋化成工業（株）製、商品名、破断伸度400％〕、ユーコートUX-4560〔三洋化成工業（株）製、商品名、破断伸度270％〕、スベンゾールL-52〔大日本インキ化学工業（株）製、商品名、破断伸度480％〕、ネオレッツR960〔ゼネカレジンズ（株）製、商品名、破断伸度200％〕、オレスターUD100N〔三井東圧化学（株）製、商品名、破断伸度250％〕等があげられる。

【0039】本発明の水性塗料組成物は、前記（A）成分の水性化変性ポリオレフィン系樹脂と、前記（B）成分の水性化アクリル系樹脂および（C）成分の水性化ポリウレタン樹脂から選ばれる樹脂とを配合したものであり、（B）成分の水性化アクリル系樹脂を単独で（A）成分の水性化変性ポリオレフィン樹脂と配合する場合のほか、さらに（C）成分の水性化ポリウレタン樹脂を配合する場合を含む。

【0040】本発明の水性塗料組成物中の各成分の含有量は、樹脂固形分総量に対して樹脂成分として水性化変性ポリオレフィン系樹脂（A）が25～70重量％、好ましくは30～60重量％、水性化アクリル系樹脂（B）および水性化ポリウレタン系樹脂（C）の合計量が30～75重量％、好ましくは40～70重量％であって、かつ（B）成分と（C）成分との樹脂固形分の重量比が（B）成分／（C）成分＝100／0～50／50、好ましくは100／0～60／40である。

【0041】（A）成分の含有量が25重量％未満ではプラスチック素材、特にポリプロピレン系素材との付着性が劣り、70重量％を超えると上塗り塗膜との付着性が劣る。

【0042】水性化アクリル系樹脂は構造上柔軟性と表面粘着性の調整が難しいが、水性化ポリウレタン系樹脂を併用することにより調整が容易となるので、水性化ポリウレタン系樹脂を併用するのが好ましい。ポリウレタン系樹脂は主鎖に対する分岐鎖の割合が小さく、アクリル系樹脂に比べて分子鎖が線状に近い構造を有しており、高柔軟性と低い表面粘着性の両立が容易である反面、主鎖中にエステル結合、エーテル結合等の加水分解性または高親水性の結合を有するため、耐水性に劣っている。このため、水性化ポリウレタン系樹脂を併用する場合、水性化アクリル系樹脂と水性化ポリウレタン系樹脂の混合比は上記範囲に限定される。上記範囲を超えて水性化ポリウレタン系樹脂を配合すると、塗膜の耐水性および耐湿性が低下する。

【0043】本発明の水性塗料組成物は、硬化剤を配合しない非硬化型塗料として用いてもよいが、硬化剤を配合して、硬化剤による硬化を行うのが好ましい。本発明の塗料組成物に使用する硬化剤としては、水性化アクリル系樹脂中の官能基と反応して硬化塗膜を形成するものが使用できる。具体的には、オキサゾリン系硬化剤、アミン系硬化剤、エポキシ系硬化剤、またはアミノ樹脂などの水溶性または水分散型の水性硬化剤が使用できる。アクリル系樹脂の官能基と硬化剤の組合せとしては下記の組合せが好ましい。

- (1) カルボキシル基とオキサゾリン系硬化剤
- (2) カルボキシル基とエポキシ系硬化剤
- (3) カルボニル基とアミン系硬化剤
- (4) エポキシ基とアミン系硬化剤
- (5) 水酸基とアミノ樹脂

【0044】なお、前記ポリオレフィン系樹脂がカルボキシル基、またはポリウレタン系樹脂がカルボキシル基、水酸基などの官能基を含有する場合、これら官能基もアクリル系樹脂の官能基と同様に、上記組合せにおいて架橋反応にあずかる。

【0045】前記オキサゾリン系硬化剤としては1分子中に2個以上のオキサゾリン基を有する化合物が使用できる。このような硬化剤の市販品の例としては、エポクロスK-1000シリーズ、エポクロスK-2000シリーズ〔いずれも（株）日本触媒製、商品名、オキサゾリン基含有水分散型アクリル系樹脂〕などがあり、好適に使用できる。

【0046】前記アミン系硬化剤としては1分子中に2個以上の活性アミノ基またはイミノ基を有するポリアミン系化合物または1分子中に2個以上のヒドラジン基を有するヒドラジン系化合物などが使用できる。上記ポリアミン系化合物としてはアミン価が100～2000の範囲のものが好ましく、アミン価が100未満では毒性が高く使用が困難であり、アミン価が2000を超えると充分な塗膜の硬化が得られにくい。ポリアミン系化合物の水性化物は市販されており、特に好適に使用でき

る。これらの例としてはアクアトート8535〔ローヌ・ブーラン社製、商品名、変性ポリアミドアミン、アミン価102〕、フジキュアFX-S913〔富士化成工業(株)製、商品名、変性脂肪族ポリアミン系硬化剤、アミン価210〕、ポリメントKX-CK200

〔(株)日本触媒製、アミノ変性アクリル系樹脂、アミン価1900〕などがあげられる。

【0047】前記ヒドラジン系化合物としてはコハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等の二塩基酸ジヒドラジド；エチレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 3-ジヒドラジン、ブチレン-1, 4-ジヒドラジン等の脂肪族ジヒドラジン化合物；1, 3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントインなどがあげられる。これらの中では特に水溶性のコハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントインが好適に使用できる。また、ヒドラジン系化合物を配合したカルボニル基含有水分散型アクリル系樹脂が市販されており、好適に使用できる。これらの例としてはアクロナールシリーズ〔三菱油化バーディッシュ(株)製、商品名〕などがあげられる。

【0048】前記エポキシ系硬化剤としては、1分子に2個以上のエポキシ基を含有する化合物にあって、多価フェノール化合物から合成されるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂およびそれらの水素添加物、多価アルコールから合成されるグリシジルエーテル型エポキシ基含有化合物、多価カルボン酸から合成されるグリシジルエステル型エポキシ基含有化合物、不飽和2重結合を過酸化剤で酸化することによって合成される環状オキシラン型またはエポキシエチル型の多官能エポキシ系化合物などがあげられる。これらの中では水溶性、水分散型、または水に対して自己分散型のエポキシ系硬化剤が処方容易であり、特に好適に使用できる。市販品の例としてはアクアトート510〔ローヌ・ブーラン(株)製、商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量200g〕、アクアトート3520〔ローヌ・ブーラン(株)製、商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量525g〕、アクアトート5003〔ローヌ・ブーラン(株)製、商品名、多官能型エポキシ樹脂、エポキシ当量205g〕、デナコールEX-611〔ナガセ化成工業(株)製、商品名、ソルビトールポリグリシジルエーテル、エポキシ当量170g〕、デナコールEM-125〔ナガセ化成工業(株)製、商品名、エポキシクレゾールノボラックエマルジョン、エポキシ当量909g〕等があげられる。

【0049】前記アミノ樹脂としてはメラミン、グアニンまたは尿素にホルムアルデヒドを付加して得られるメチロール基をアルコールでエーテル化した化合物など

があげられる。ホルムアルデヒドの付加量、エーテル化に用いるアルコールの種類、エーテル化度および縮合度の異なる多種類のアミノ樹脂が市販されており、入手可能である。これらのうちメタノールでエーテル化された縮合度の小さいメチルメラミン樹脂は特に水性化が容易であり、好適に使用できる。具体的には、サイメル300、サイメル303、サイメル327〔いずれも三井サイアナミッド(株)製、商品名〕、ニカラックMW-30、ニカラックMW-22、ニカラックMW-24〔いずれも三和ケミカル(株)製、商品名〕などがあげられる。

【0050】硬化剤の配合量は、(A)～(C)成分中の硬化剤と反応し得る官能基の総モル数に対して、硬化剤中の官能基量が0.2～3.0モル倍、好ましくは0.5～2.0モル倍の範囲となるように調整するのが望ましい。この範囲外では良好な硬化塗膜が形成されにくくなる。

【0051】上記の硬化剤を配合して硬化塗膜を形成すると、塗膜の柔軟性を低下させるが、表面粘着性の抑制効果が著しく大きいので、両者の調整が容易になる。このため硬化剤の併用により、塗膜に柔軟性と表面粘着性の調整を行うことができる。なお硬化剤を併用すると、前記のように塗膜の耐ガソール性が向上する。

【0052】本発明の水性塗料組成物の分散媒としては水が使用されるが、水の他に少量の有機溶剤を併用することができる。有機溶剤は塗料の表面張力の調整、消泡、造膜補助などの目的で、必要に応じて使用されるものであり、塗料中、通常15重量%以下、好ましくは3～15重量%の範囲で使用することができる。不必要に多量な有機溶剤の使用は、本発明の目的上好ましくない。

【0053】有機溶剤の種類については特に限定はないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、N-メチルピロリドン、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等の水溶性有機溶剤が好適に使用できる。

【0054】このほか本発明の水性塗料組成物には、必要に応じて紫外線吸収剤、光安定剤、レベリング剤、流動調整剤、消泡剤、可塑剤、常用の顔料、導電性顔料、顔料分散剤または硬化触媒などを配合することができる。

【0055】本発明の水性塗料組成物は、前記必須成分および必要により配合する他の成分を、水または水と有機溶剤との混合液に混合することにより製造することができる。

【0056】本発明の水性塗料組成物は特にプラスチック素材用の塗料として使用することができ、特にプライマーとしての使用に適している。プライマーとして用いた場合、プラスチック素材との付着性に優れているとともに、上塗り塗膜との付着性にも優れている。

【0057】塗装できるプラスチック素材としては、ポリプロピレン系素材、ポリアミド系素材、ポリブチレンテレフタレート系素材、不飽和ポリエステル系素材、ポリウレタン系素材、ポリカーボネート系素材、アクリル系素材、ポリフェニレンオキサイド系素材、ポリプロピレン系以外のポリオレフィン系素材など、幅広い素材があげられるが、これらの中ではポリプロピレン系素材が好ましい。

【0058】本発明の水性塗料組成物による塗装は、プラスチック素材上に水性塗料組成物を塗装した後、自然または強制乾燥により乾燥または硬化乾燥させることにより、硬化塗膜を形成することができる。プライマー塗料として用いる場合は、プラスチック素材上に塗装し、自然または強制乾燥により乾燥または硬化乾燥させた後、上塗り塗料を塗装し、加熱硬化することにより、完成塗膜を形成することができる。必要に応じて、中塗り塗膜をプライマー塗膜と上塗り塗膜の間に形成させてもよい。塗装方法としては特に限定はないが、スプレー方式または回転霧化方式が好ましい。

【0059】このようにして塗装することにより、プラスチック素材および上塗り塗膜に対する付着性に優れ、しかも耐水性、耐湿性および耐ガソリン性に優れた塗膜が形成される。形成される硬化塗膜の厚さは3~40 μ m、好ましくは5~20 μ mの範囲にあるのが望ましい。

【0060】

【発明の効果】以上の通り、本発明の水性塗料組成物は、特定の水性化変性ポリオレフィン系樹脂、水性化アクリル系樹脂および水性化ポリウレタン系樹脂を特定量配合するようにしたので、プラスチック素材に対する付着性に優れ、素材の水洗法による脱脂、洗浄を可能にするとともに、耐水性、耐湿性および耐ガソリン性に優れた塗膜を形成することができる。

【0061】また本発明の塗装方法では、上記水性塗料組成物を用いることにより、プラスチック素材に対する付着性に優れ、しかも耐水性、耐湿性および耐ガソリン性に優れた塗膜を容易に形成することができ、有機溶媒の使用量を低減でき、しかも1, 1, 1-トリクロロエタンによる脱脂、洗浄が不要となる。

【0062】さらに本発明の塗膜では、上記水性塗料組成物から形成されているので、プラスチック素材との付着性、耐水性、耐湿性および耐ガソリン性に優れた塗膜が得られる。

【0063】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。各例中、部は重量部、%は重量%を意味する。

【0064】〔水性化変性ポリオレフィン系樹脂の製造例および比較製造例〕

製造例1 水性化変性ポリオレフィン系樹脂A-1の製造

フラスコ中に無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレン樹脂（塩素化度20.2%、ケン化価32.4mg KOH/g、数平均分子量12800）40部およびトルエン60部を加え、ホモディスパーで攪拌しながら80℃に昇温し、樹脂を完全に溶解させた。次にトリエチルアミン4.0部およびブチルセロソルブ20部を加え、変性ポリオレフィン系樹脂溶液A₁を得た。

【0065】温度制御装置、攪拌機、減圧・還流装置を備えたホッパータンクを有する循環式のラインミキサーに脱イオン水250部を装入し、緩やかに循環させながら60℃に昇温した。昇温後、攪拌機の回転数を3000rpm、ラインミキサーの回転数を12000rpmに調整し、上記変性ポリオレフィン系樹脂溶液A₁の全量を、減圧下にトルエンを留去しながら1時間かけて添加した。その後さらに減圧下に濃縮し、水性化ポリオレフィン系樹脂A-1〔固形分24.8%、平均粒径0.2 μ m、有機溶剤含有量（ブチルセロソルブ）10.2%〕を得た。

【0066】製造例2 水性化変性ポリオレフィン系樹脂A-2の製造

フラスコ中に無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレン樹脂（1）（塩素化度25%、ケン化価18mg KOH/g、数平均分子量20100）20部、無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレン樹脂（2）（塩素化度21.8%、ケン化価38.2mg KOH/g、数平均分子量9800）20部およびトルエン50部を加え、ホモディスパーで攪拌しながら80℃に昇温し、樹脂を完全に溶解させた。次にトリエチルアミン3.0部、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩0.6部およびブチルセロソルブ20部を加え、変性ポリオレフィン系樹脂溶液A₂を得た。

【0067】製造例1と同一のラインミキサーに脱イオン水230部を装入し、循環させながら60℃に昇温した。昇温後、攪拌機の回転数を3000rpm、ラインミキサーの回転数を12000rpmに調整し、上記変性ポリオレフィン系樹脂溶液A₂の全量を、減圧下にトルエンを留去しながら1時間かけて添加した。その後さらに減圧下に濃縮し、水性化変性ポリオレフィン系樹脂A-2〔固形分25.2%、平均粒径0.2 μ m、有機溶剤含有量（ブチルセロソルブ）8.8%〕を得た。

【0068】製造例3 水性化変性ポリオレフィン系樹脂A-3の製造

減圧・還流装置、攪拌機を備えたフラスコ中に無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（塩素化度0%、ケン化価54.0mg KOH/g、数平均分子量22800）の10%トルエン溶液300部および無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂（塩素化度0%、ケン化価38.6mg KOH/g、数平均分子量4980）

10部を加え、攪拌しながら100℃に昇温し、完全に溶解させた。溶解後、減圧下にトルエンを留去し、固形分35%まで濃縮した。次いでトリエチルアミン3.6部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートのアンモニウム塩（エチレンオキサイド平均付加モル数4.2）0.8部およびブチルセロソルブ30部を加え、変性ポリオレフィン系樹脂溶液A₃を得た。

【0069】製造例1と同一のラインミキサーに脱イオン水400部を装入し、緩やかに循環させながら80℃に昇温した。昇温後、攪拌機の回転数を3000rpm、ラインミキサーの回転数を12000rpmに調整し、上記変性ポリオレフィン系樹脂溶液A₃の全量を、減圧下にトルエンを留去しながら2時間かけて添加した。その後さらに減圧下に濃縮し、水性化変性ポリオレフィン系樹脂A-3〔固形分22.8%、平均粒径0.3μm有機溶剤含有量（ブチルセロソルブ）9.8%〕を得た。

【0070】比較製造例1 水性化変性ポリオレフィン系樹脂a-4の製造

フラスコ中に無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレン樹脂（塩素化度40%、ケン化価8mg KOH/g、数平均分子量12800）40部およびトルエン40部を加え、ホモディスパーで攪拌しながら60℃に昇温し、樹脂を完全に溶解させた。次にトリエチルアミン1.0部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド平均付加モル数20）4.4部およびブチルセロソルブ20部を加え、変性ポリオレフィン系樹脂溶液a₄を得た。

【0071】製造例1と同一のラインミキサーに脱イオン水200部を装入し、緩やかに循環させながら60℃に昇温した。昇温後、攪拌機の回転数3000rpm、ラインミキサーの回転数を12000rpmに調整し、上記変性ポリオレフィン系樹脂溶液a₄の全量を、減圧下にトルエンを留去しながら1時間かけて添加した。その後さらに濃縮し、水性化変性ポリオレフィン系樹脂a-4〔固形分25.0%、平均粒径0.2μm、有機溶剤含有量（ブチルセロソルブ）10.1%〕を得た。

【0072】比較製造例1 水性化変性ポリオレフィン系樹脂a-5の製造

フラスコ中に無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレン樹脂（塩素化度19.5%、ケン化価25mg KOH/g、数平均分子量3100）40部およびトルエン20部を加え、ホモディスパーで攪拌しながら60℃に昇温し、樹脂を完全に溶解させた。次にトリエチルアミン1.4部、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩0.8部、およびブチルセロソルブ20部を加え、変性ポリオレフィン系樹脂溶液a₅を得た。

【0073】製造例1と同一のラインミキサーに脱イオン水200部を装入し、緩やかに循環させながら60℃に昇温した。昇温後、攪拌機の回転数3000rpm、

ラインミキサーの回転数を12000rpmに調整し、上記変性ポリオレフィン系樹脂溶液a₅の全量を、減圧下にトルエンを留去しながら1時間かけて添加した。その後さらに濃縮し、水性化変性ポリオレフィン系樹脂a-5〔固形分25.6%、平均粒径0.2μm、有機溶剤含有量（ブチルセロソルブ）7.2%〕を得た。

【0074】〔水性化アクリル系樹脂の製造例および比較製造例〕

製造例4~6 水性アクリル系樹脂B-1~B-3の製造

水性化アクリル系樹脂B-1~B-3を以下の方法で製造した。温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに脱イオン水150部、アニオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩、エチレンオキサイド平均付加モル数4.2）0.5部および酒石酸ナトリウム二水和物0.1部を仕込み、攪拌下に80℃に昇温し、1時間保持した。

【0075】次いで表1記載の単量体混合物（1）100部に上記アニオン系界面活性剤0.9部を加え、ホモミキサーを用いて攪拌しながら脱イオン水70部を加え、1時間保持して乳化物を得た。この乳化物10部および10%過硫酸アンモニウム水溶液3.0部の10%をフラスコ中に装入後、残りの乳化物および10%過硫酸アンモニウム水溶液を別々に1時間かけて滴下し、2時間保持した。得られた水性化アクリル系樹脂を10%アンモニア水を用いてpH7~8に調整後、脱イオン水を加えて固形分30%に調整し、水性化アクリル系樹脂B-1~B-3を得た。

【0076】製造例7~8 水性化アクリル系樹脂B-4~B-5の製造

水性化アクリル系樹脂B-4およびB-5を以下の方法で製造した。温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに脱イオン水150部、アニオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩、エチレンオキサイド平均付加モル数5）0.5部および酒石酸ナトリウム二水和物0.1部を仕込み、攪拌下に80℃に昇温し、1時間保持した。

【0077】次いで表2記載の単量体混合物（1）80部に上記アニオン系界面活性剤0.72部を加え、ホモミキサーを用いて攪拌しながら脱イオン水56部を加え、1時間攪拌を続けて乳化物を得た。この乳化物8部および10%過硫酸アンモニウム水溶液2.4部の10%をフラスコ中に装入後、残りの乳化物および10%過硫酸アンモニウムを別々に1時間かけて滴下し、2時間保持して、コア粒子を得た。

【0078】さらに表2記載の単量体混合物（2）20部に上記アニオン系界面活性剤0.18部を加え、ホモミキサーを用いて攪拌しながら脱イオン水14部を加

え、1時間保持して乳化物を得た。得られた乳化物と10%過硫酸アンモニウム水溶液0.6部を30分間かけて別々に滴下し、2時間保持した。次にアンモニア水を加えてpH7~8に調整した後、脱イオン水を加えて固形分30%に調整し、コアシェル型の水性化アクリル系樹脂B-4~B-5を得た。

【0079】比較製造例3 水性化アクリル系樹脂b-6の製造

製造例4~6の水性化アクリル系樹脂B-1~B-3の*

表 1

		製 造 例		
		4	5	6
水性化アクリル系樹脂		B-1	B-2	B-3
単 量 体 混 合 物 (1)	スチレン	22.0	16.0	4.9
	n-ブチルアクリレート	64.0	64.8	72.4
	メタクリル酸メチル	10.0	10.0	
	アクリル酸		7.2	
	アクロレイン			
	グリシジルメタクリレート			
	2-ヒドロキシエチルアクリレート			20.7
	アクリルアミド	2.0	2.0	2.0
	ジエチレングリコールジメタアクリレート	2.0		
合 計		100.0	100.0	100.0
ガラス転移温度 (°C)		-0.2	-8.8	-38.8
含有官能基 官能基名		—	カルボキシ基	水酸基
当量(g/当量)		—	1000	560
単量体総量に対する界面活性剤量 (重量%)		1.4	1.4	1.4

* 製造方法と同様の方法で、表2記載の単量体混合物(1)から水性化アクリル系樹脂b-6を得た。

【0080】比較製造例4 水性化アクリル系樹脂b-7の製造

比較製造例3の製造方法において、アニオン系界面活性剤の使用量を合計で5.5部にした以外は同様の方法で水性化アクリル系樹脂b-7を得た。

【0081】

【表1】

【0082】

【表2】

表 2

		製 造 例		比較製造例	
		7	8	3	4
水性化アクリル系樹脂		B-4	B-5	b-6	b-7
単 量 体 混 合 物 (1)	スチレン	16.0	3.0	28.0	28.0
	n-ブチルアクリレート	53.5	67.3	21.5	21.5
	メタクリル酸メチル	5.1	1.6	27.8	27.8
	アクリル酸				
	アクロレイン	3.4			
	グリシジルメタクリレート		6.1		
	2-ヒドロキシエチルアクリレート			20.7	20.7
	アクリルアミド	2.0	2.0	2.0	2.0
	ジエチレングリコールジメタアクリレート				
	小 計	80.0	80.0	100.0	100.0
単 量 体 混 合 物 (2)	スチレン	2.2			
	n-ブチルアクリレート	13.0	16.3		
	メタクリル酸メチル	1.6			
	アクロレイン	2.2			
	グリシジルメタクリレート		3.0		
	アクリルアミド	1.0	0.7		
小 計		20.0	20.0	0	0
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0
ガラス転移温度 (°C)		-18.8	-39.2	25.5	25.5
含有官能基		官能基名	官能基名	官能基名	官能基名
		カルボニル基	エポキシ基	水酸基	水酸基
当量(g/当量)		1000	1560	560	560
単量体総量に対する界面活性剤量(重量%)		1.4	1.4	1.4	5.5

【0083】実施例1～13

1) 水性プライマー塗料P-1～P-5の調製

表3～表4に示すプライマー塗料組成に基づき、水性プライマー塗料P-1～P-5を調製した。各水性プライマー塗料の顔料成分としては酸化チタン48部およびカーボンブラック2部を使用し、各塗料の(B)成分全量を用いて分散した。また有機溶剤成分として2-エチルヘキサノール5部を添加した他、ブチルセロソルブを使

用し、各水性プライマー塗料に含有される有機溶剤の全量が50部となるように調製した。なお表3～表4記載の成分以外に、増粘剤としてSNシックナー613〔サンノブコ(株)製、商品名〕を5部添加し、pH調整剤としてジメチルエタノールアミンを添加して各塗料のpHが7～8となるように調製した。

【0084】

【表3】

			プライマー塗料の種類			
			P-1	P-2	P-3	
ブ ラ イ マ ー 塗 料 組 成 (重量部)	樹脂固形分組成	(A)成分	種 類	A-1	A-1	A-1
		変性ポリオレフィン系樹脂	配合量	60	50	40
		(B)成分	種 類	B-1	B-2	B-4
		アクリル系樹脂	配合量	40	30	52.0
	1)	(C)成分	種 類	—	2)	—
		ポリウレタン系樹脂	配合量	—	20	—
		硬化剤成分	種 類	—	—	3)
			配合量	—	—	8.0
	樹脂固形分		合 計	100	100	100
	顔 料		配合量	50	50	50
	脱イオン水		配合量	300	300	300
	有機溶剤		配合量	50	50	50
樹脂固形分比 (B)/(C)			100/0	60/40	100/0	
硬化剤中の官能基X			—	—	アミノ基	
Xと反応し得る(A)～(C)成分中の官能基Y			—	—	カルボニル基	
X/Yモル比			—	—	0.7	

表 4

				プライマー塗料の種類		
				P-4	P-5	
ブ ラ イ マ ー 塗 料 組 成 (重 量 部)	樹 脂 固 形 分 組 成	(A)成分	種 類	A-2	A-3	
		変性ポリオレフィン系樹脂	配合量	50	65	
	(B)成分	種 類	B-4	B-5		
		アクリル系樹脂	配合量	48.0	32.0	
	(C)成分	種 類	—	—		
		ポリウレタン系樹脂	配合量	—	—	
	1)	硬化剤成分	種 類	4)	5)	
			配合量	2.0	3.0	
	樹脂固形分 合 計				100	100
	顔 料				50	50
脱イオン水				300	300	
有 機 溶 剤				50	50	
樹脂固形分比 (B)/(C)				100/0	100/0	
硬化剤中の官能基X				ヒドラジン基	ヒドラジン基	
Xと反応し得る(A)~(C)成分中の官能基Y				カルボニル基	エポキシ基	
X/Yモル比				1.0	1.2	

【0086】(表3~表4の注)

1) 配合量は固形分換算量

2) タケラックW610〔武田薬品工業(株)製、商品名、水分散型ポリウレタン系樹脂、破断伸度390%、酸価20mg KOH/g、固形分35%〕

3) アクアトート8535〔ローヌ・ブーラン社製、商品名、水溶性ポリアミドアミン、アミン価102、固形分50%〕

4) アジピン酸ジヒドラジド

5) アミキュアVDH〔味の素(株)製、商品名、化学名 1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、水溶性、固形分100%〕

【0087】2) 試験片の作製

(プラスチック素材)

ポリアミド系(略号PA) ; 1013RW-1〔宇部興産(株)製、商品名〕

ポリブチレンテレフタレート系(略号PBT) ; 5201X11〔東レ(株)製、商品名〕

不飽和ポリエステル系(略号SMC) ; N12〔武田薬品工業(株)製、商品名〕

ポリウレタン系(略号PU) ; エラストランRVP-2002〔武田パーディッシュウレタン工業(株)製、商品

名〕

30 ポリカーボネート系(略号PC) ; ユービロンMB-2201〔三菱瓦斯化学(株)製、商品名〕

ポリプロピレン系高剛性タイプ(略号PP-A) ; TX-933A〔三菱油化(株)製、商品名〕

ポリプロピレン系ソフトタイプ(略号PP-B) ; TT-2024〔三菱油化(株)製、商品名〕

上記プラスチック素材を一般の家庭用中性洗剤を使用して洗浄した後、水道水で洗剤を完全に洗い流した。次いで脱イオン水で洗浄し、60℃で乾燥させ、塗装に供した。

40 【0088】表5に記載する実施例1~13の水性プライマー塗料とプラスチック素材の組合せにおいて、各素材上に水性プライマー塗料を乾燥膜厚が約15μmとなるようにスプレー塗装し、80℃で10分間乾燥した。次いで、上塗り塗料としてプライマックPMH-100ベースコート〔日本油脂(株)製、登録商標、2液ウレタン系塗料〕を乾燥膜厚が約18μmとなるようにスプレー塗装し、室温で3分間放置した後、プライマックPMH-220クリヤー〔日本油脂(株)製、登録商標、2液ウレタン系塗料〕を乾燥膜厚が約30μmとなるようにスプレー塗装し、室温で10分間放置した後、80

℃で40分間焼付け、試験片とした。

【0089】3) 塗膜性能試験の試験方法

〔付着性〕カッターナイフで縦横に各々1mm間隔で素材に達する11本の線を引き、100個のマス目を作り、次いでセロハン粘着テープで密着させて一気にはがした時に塗膜のはく離せず残存したマス目数によって以下の基準で評価した(JISK5400(1990) 8.5.2基盤目テープ法による)。

残存したマス目の数: 評価

100 : ○ 良好
99~80 : △ 不良
80~0 : × 著しく不良

【0090】〔耐ガソリン性〕

I: 試験片をハイオクガソリンに室温で30分間浸漬した。

II(耐ガソホール性): 試験片をレギュラーガソリン95部、エタノール5部からなる混合液体に室温で30分間浸漬した。

IおよびIIとも塗膜のふくれ、はく離の有無について以下の基準で評価した(JISK5400(1990) 8.2.4耐揮発油性に準じる)。

○ 良好: 塗膜のふくれ、はく離なし
△ 不良: 塗膜のふくれ有り
× 著しく不良: 塗膜のはく離有り

【0091】〔耐屈曲性〕試験片を-20℃に冷却し、塗面を外側にして直径50mmの円柱に沿って180度折り曲げた後の塗面の状態を観察し、以下の基準で評価した(JISK5400(1990) 8.1耐屈曲性に準じる)。

○ 良好: 塗膜のワレなし

*△ 不良: 塗膜のワレ有り

× 著しく不良: 素材に達するワレ有り

【0092】〔耐衝撃性〕試験片を-20℃に冷却し、デュボン式衝撃試験器を用いて半径6.35mmの撃ち型に塗面を上にして試験片をはさみ、500gのおもりを20cmの高さから落下させた際の塗膜の損傷を観察し、以下の基準で評価した(JISK5400(1990) 8.3.2デュボン式に準じる)。

○ 良好: 塗膜のワレなし

10 △ 不良: 塗膜のワレ有り

× 著しく不良: 素材に達するワレ有り

【0093】〔耐水性〕試験片を40℃の脱イオン水に120時間浸漬した後、塗膜のふくれを観察し、以下の基準で評価した(JISK5400(1990) 8.1.9耐水性に準じる)。

○ 良好: 塗膜に顕著な変化が認められない。

△ 不良: 塗膜にふくれ(直径0.2mm以上)が認められる。

× 著しく不良: 塗膜にふくれ(直径0.2mm以上)が多数(3個/cm²以上)認められる。

【0094】〔耐湿性〕試験片を温度50±1℃、相対湿度98%以上の密閉容器に120時間入れた後の塗膜のふくれを観察した。評価基準は上記耐水性と同一の方法で行った(JISK5400(1990) 9.2.2回転式による)。

〔プライマー表面粘着性〕プライマー乾燥塗膜を指触にて評価した。以上の試験方法および評価基準に基づき各試験片の塗膜性能評価を行った。結果を表5に示す。

【0095】

*30 【表5】

表 5

		実 施 例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
水性プライマーの種類		P-1						P-2		P-3		P-4	P-5	
プラスチック素材の種類		PA	PBT	SMC	PU	PC	PP-A	PP-B	PP-A	PP-B	PP-A	PP-B	PP-A	PP-A
塗 膜 性 能	付 着 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ガソリン性 I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ガソリン性 II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○	○	○	○
	耐屈曲性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐衝撃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
プライマー表面の 粘着性		わずかに有り						な し						

【0096】実施例14~27

1) 水性プライマー塗料P-6~P10の調製

表6~表7に示すプライマー塗料組成に基づき、実施例 50

1~13と同様の方法で水性プライマー塗料P-6~P10を調製した。

【0097】

【表6】

表 6

			プライマー塗料の種類				
			P-6	P-7	P-8		
ブ ラ イ マ ー 塗 料 組 成 (重量部)	樹 脂 固 形 分 組 成	(A)成分	種 類	A-1	A-2	A-2	
		変性ポリオレフィン系樹脂	配合量	30	30	25	
		(B)成分	種 類	B-2	B-2	B-2	
		アクリル系樹脂	配合量	46.0	44.0	55.0	
		(C)成分	種 類	6)	8)	—	
		ポリウレタン系樹脂	配合量	11.5	18.9	—	
	1)	硬化剤成分	種 類	7)	9)	10)	
			配合量	12.5	7.1	20.0	
	樹脂固形分 合 計			100	100	100	
	顔 料			配合量	50	50	50
	脱イオン水			配合量	300	300	300
	有 機 溶 剤			配合量	50	50	50
樹脂固形分比 (B)/(C)				80/20	70/30	100/0	
硬化剤中の官能基X				エポキシ 基	エポキシ 基	オキサソ リン基	
Xと反応し得る(A)～(C)成分中の官能基Y				カルボキ シル基	カルボキ シル基	カルボキ シル基	
X/Yモル比				0.8	0.6	0.5	

【0098】

【表7】

				プライマー塗料の種類	
				P-9	P-10
ブ ラ イ マ ー 塗 料 組 成 (重 量 部)	樹 脂 固 形 分 組 成 1)	(A)成分	種 類	A-1	A-2
		変性ポリオレフィン系樹脂	配合量	35	40
		(B)成分	種 類	B-3	B-1
		アクリル系樹脂	配合量	38.5	60
		(C)成分	種 類	11)	—
	1)	ポリウレタン系樹脂	配合量	16.5	—
		硬化剤成分	種 類	12)	—
			配合量	10.0	—
		樹脂固形分 合 計		100	100
		顔 料		50	50
脱イオン水		300	300		
有 機 溶 剤		50	50		
樹脂固形分比 (B)/(C)				70/30	100/0
硬化剤中の官能基X				メトキシ基	—
Xと反応し得る(A)~(C)成分中の官能基Y				水酸基	—
X/Yモル比				1.6	—

【0099】（表6および表7の注）

6) ユーコートUX-4560〔三洋化成工業（株）製、商品名、水分散型ポリウレタン系樹脂、破断伸度270%、酸価34mg KOH/g、固形分30%〕

7) アクアトート510〔ローヌ・ブーラン社製、商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量200g、水分散性、固形分100%〕

8) ネオレッツR960〔ゼネカレジンス（株）製、商品名、水分散型ポリウレタン系樹脂、破断伸度200%、酸価30mg KOH/g、固形分33%〕

9) デナコールEX-611〔ナガセ化成工業（株）製、商品名、ソルビトールポリグリシジルエーテル、エポキシ当量170g、水溶性、固形分100%〕

10) エポクロスCX-K2020E〔（株）日本触媒製、商品名、水分散型アクリル系樹脂、オキサゾリン基当量600g、固形分40%〕

11) ユーコートUX-4300〔三洋化成工業（株）製、商品名、水分散型ポリウレタン系樹脂、破断伸度400%、酸価20mg KOH/g、固形分40%〕

12) サイメル327〔三井サイアナミッド（株）製、商品名、メチル化メラミン樹脂、水分散性、固形分90%〕

【0100】2) 試験片の作成

実施例1~13において、プラスチック素材としてポリプロピレン系素材である超高剛性タイプ（略号PP-C）：TX-1180〔三菱油化（株）製、商品名〕を加えた他は同様の方法で素材を洗浄し、塗装に供した。表8に記載する実施例14~27の水性プライマー塗料とプラスチック素材の組合せにおいて、各素材上に水性プライマー塗料を乾燥膜厚が約15μmとなるようにスプレー塗装し、80℃で10分間乾燥した。次いで、上塗り塗料としてプライマックNo. 5500ベースコート〔日本油脂（株）製、登録商標、アクリルポリオール／メラミン樹脂硬化型1液塗料〕を乾燥膜厚が約18μmとなるようにスプレー塗装し、室温で3分間放置した後、プライマックNo. 5500クリアー〔日本油脂（株）製、登録商標、アクリルポリオール／メラミン樹脂硬化型1液塗料〕を乾燥膜厚が約30μmとなるようにスプレー塗装し、室温で10分間放置した後、120℃で40分間焼付けて試験片とした。

3) 塗膜性能試験方法

実施例1~13と同様の試験方法および評価基準で各試験片の塗膜性能を評価した。結果を表8に示す。

50 【0101】

【表8】

表 8

		実 施 例														
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
水性プライマーの種類		P-6			P-7	P-8									P-9	P-10
プラスチック素材の種類		PP-A	PP-B	PP-C	PP-A	PA	PBT	SMC	PU	PC	PP-A	PP-B	PP-C	PP-A	PP-A	
塗 膜 性 能	付 着 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐ガソリン性 I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐ガソリン性 II	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	
	耐屈曲性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐衝撃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
プライマー表面の 粘着性		な し													*1	

*1 わずかに有り

【0102】比較例1～9

1) 水性プライマー塗料P-11～P-19の調製

表9～表11に示すプライマー塗料組成に基づき、実施

例1～13と同様の方法で水性プライマー塗料P-11

～P-19を調製した。

【0103】

【表9】

表 9

			プライマー塗料の種類			
			P-11	P-12	P-13	
ブ ラ イ マ ー 塗 料 組 成 (重量部)	樹脂固形分組成	(A)成分	種 類	A-1	A-2	a-4
		変性ポリオレフィン系樹脂	配合量	20	50	40
		(B)成分	種 類	B-1	B-2	B-4
		アクリル系樹脂	配合量	80	15	52.0
		(C)成分	種 類	—	2)	—
		ポリウレタン系樹脂	配合量	—	35	—
	1)	硬化剤成分	種 類	—	—	3)
			配合量	—	—	8.0
	樹脂固形分 合 計			100	100	100
	顔 料 配合量			50	50	50
	脱イオン水 配合量			300	300	300
	有機溶剤 配合量			50	50	50
樹脂固形分比 (B)/(C)			100/0	30/70	100/0	
硬化剤中の官能基X			—	—	アミノ基	
Xと反応し得る(A)～(C)成分中の官能基Y			—	—	カルボニル基	
X/Yモル比			—	—	0.7	

表 10

				プライマー塗料の種類		
				P-14	P-15	P-16
ブ ラ イ マ ー 塗 料 組 成 (重 量 部)	樹 脂 固 形 分 組 成	(A)成分	種 類	a-5	A-1	A-1
		変性ポリオレフィン系樹脂	配合量	50	50	50
		(B)成分	種 類	B-2	B-2	B-2
		アクリル系樹脂	配合量	30	30	30
		(C)成分	種 類	2)	13)	14)
		ポリウレタン系樹脂	配合量	20	20	20
	1)	硬化剤成分	種 類	—	—	—
			配合量	—	—	—
	樹脂固形分 合 計			100	100	100
	顔 料			50	50	50
	脱イオン水			300	300	300
	有 機 溶 剤			50	50	50
樹脂固形分比 (B)/(C)				60/40	60/40	60/40
硬化剤中の官能基X				—	—	—
Xと反応し得る(A)～(C)成分中の官能基Y				—	—	—
X/Yモル比				—	—	—

【0105】

【表11】

表 11

			プライマー塗料の種類				
			P-17	P-18	P-19		
ブ ラ イ マ ー 塗 料 組 成 (重層部)	樹 脂	(A)成分	種 類	A-1	A-1	A-1	
		変性ポリオレフィン系樹脂	配合量	50	50	50	
	固 形 分	(B)成分	種 類	b-6	b-7	—	
		アクリル系樹脂	配合量	50	30	—	
	組 成	(C)成分	種 類	—	2)	2)	
		ポリウレタン系樹脂	配合量	—	20	50	
	1)	硬化剤成分	種 類	—	—	—	
			配合量	—	—	—	
	樹脂固形分			合 計	100	100	100
	顔 料			配合量	50	50	50
	脱イオン水			配合量	300	300	300
	有 機 溶 剤			配合量	50	50	50
樹脂固形分比 (B)/(C)				100/0	60/40	0/100	
硬化剤中の官能基X				—	—	—	
Xと反応し得る(A)～(C)成分中の官能基Y				—	—	—	
X/Yモル比				—	—	—	

【0106】(表9~表11の注)

1) 配合量は固形分換算量

2) 表3の2) 参照

3) 表3の3) 参照

13) スペンゾールL46〔大日本インキ化学工業(株)製、商品名、水分散型ポリウレタン系樹脂、破断伸度650%、固形分33%〕

14) スペンゾールL50〔大日本インキ化学工業(株)製、商品名、水分散型ポリウレタン系樹脂、破断伸度100%、固形分30%〕

【0107】2) 試験片の作成

プラスチック素材として実施例1~13で使用したポリ

30 プロピレン系素材(略号PP-A)のみを使用し、表12に示す水性プライマー塗料を塗装した他は実施例1~13と同一の方法で試験片を作成した。

3) 塗膜性能試験方法

実施例1~13と同様の試験方法および評価基準で各試験片について塗膜性能を評価した。結果を表12に示す。

【0108】

【表12】

表 12

		比 較 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
水性プライマーの種類		P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18	P-19
プラスチック素材の種類		PP-A	PP-A	PP-A	PP-A	PP-A	PP-A	PP-A	PP-A	PP-A
塗 膜 性 能	付 着 性	△	○	×	×	○	○	○	○	○
	耐ガソリン性 I	○	○	○	×	○	○	○	○	○
	耐ガソリン性 II	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	耐屈曲性	○	○	△	×	○	△	×	×	○
	耐衝撃性	○	○	△	×	○	△	×	×	○
	耐水性	○	△	×	○	○	○	○	×	×
	耐湿性	○	×	×	○	○	○	○	×	×
	プライマー表面の 粘着性	有り	なし		わずかに有り	有り	なし	なし	なし	なし

THIS PAGE BLANK (USPTO)